

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

TSL1669
JC979 U.S. PTO
09/940314
08/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 9月 8日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-272994

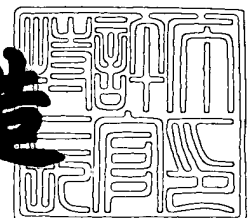
出 願 人
Applicant (s):

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

2000年12月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3101750

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001669

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C09D 5/00
C09D 5/02

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 モリタ ヨシツグ

【氏名】 森田 好次

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 コバヤシ カズオ

【氏名】 小林 和男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 タナカ ケン

【氏名】 田中 賢

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性塗料組成物、およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコーン粒子を含有する水性塗料組成物において、前記シリコーン粒子が、平均粒径が異なる少なくとも 2 種のシリコーン粒子からなることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項 2】 シリコーン粒子がシリコーンゴム粒子またはシリコーンレジン粒子であることを特徴とする、請求項 1 記載の水性塗料組成物。

【請求項 3】 平均粒径が異なる少なくとも 2 種のシリコーン粒子が、平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ （但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。）であるシリコーン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ であるシリコーン粒子からなることを特徴とする、請求項 1 記載の水性塗料組成物。

【請求項 4】 平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ （但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。）であるシリコーン粒子がシリコーンゴム粒子またはシリコーンレジン粒子であり、平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ であるシリコーン粒子がシリコーンゴム粒子であることを特徴とする、請求項 3 記載の水性塗料組成物。

【請求項 5】 平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ （但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。）であるシリコーン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ であるシリコーン粒子の割合が、重量比で $0.1 : 1 \sim 1 : 0.1$ であることを特徴とする、請求項 3 記載の水性塗料組成物。

【請求項 6】 水性塗料組成物にシリコーン粒子の水系サスペンションを添加して水性塗料組成物を製造する方法において、前記サスペンションとして、平均粒径が異なる少なくとも 2 種のシリコーン粒子の水系サスペンションを用いることを特徴とする水性塗料組成物の製造方法。

【請求項 7】 シリコーン粒子がシリコーンゴム粒子またはシリコーンレジン粒子であることを特徴とする、請求項 6 記載の水性塗料組成物の製造方法。

【請求項 8】 平均粒径が異なる少なくとも 2 種のシリコーン粒子の水系サスペンションとして、平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ （但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。）であるシリコーン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ であるシリコーン粒子の水系

サスペンションを用いることを特徴とする、請求項 6 記載の水性塗料組成物の製造方法。

【請求項 9】 平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ (但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。) であるシリコーン粒子がシリコーンゴム粒子またはシリコーンレジン粒子であり、平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ であるシリコーン粒子がシリコーンゴム粒子であることを特徴とする、請求項 8 記載の水性塗料組成物の製造方法。

【請求項 10】 平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ (但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。) であるシリコーン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ であるシリコーン粒子の割合が、重量比で $0.1 : 1 \sim 1 : 0.1$ であることを特徴とする、請求項 8 記載の水性塗料組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水性塗料組成物、およびその製造方法に関し、詳しくは、艶消し性が優れる塗膜を形成する水性塗料組成物、およびそれを効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコーン粒子を含有して、艶消し性を有する塗膜を形成する水性塗料組成物、および水性塗料組成物にシリコーン粒子の水系サスペンションを添加して、そのような水性塗料組成物を製造する方法は公知である(特開平 5-9409 号公報、および特開平 11-140191 号公報参照)。しかし、このようにして製造された水性塗料組成物による塗膜の艶消し性は十分ではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、艶消し性が優れる塗膜を形成する水性塗料組成物、およびそれを効率よく製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明の水性塗料組成物は、シリコーン粒子を含有する水性塗料組成物において、前記シリコーン粒子が、平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコーン粒子からなることを特徴とする。

【 0 0 0 5 】

また、本発明の水性塗料組成物の製造方法は、水性塗料組成物にシリコーン粒子の水系サスペンションを添加して水性塗料組成物を製造する方法において、前記サスペンションとして、平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコーン粒子の水系サスペンションを用いることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

はじめに、本発明の水性塗料組成物を詳細に説明する。

本発明の水性塗料組成物はシリコーン粒子を含有しており、塗料樹脂成分が水中に乳化したり、または溶解しており、塗装後、水分の除去により塗料樹脂成分が乾燥したり、または硬化して塗膜を形成するものであれば特に限定されず、例えば、常温硬化型のもの、常温乾燥型のもの、加熱硬化型のものが挙げられる。本発明における塗料とは、物体の表面の保護、外観、形状の変化、その他を目的とするものであり、顔料を含んでいるペイントと呼ばれるものから、顔料を含まないコーティング剤、あるいはワニスと呼ばれるものである。このような水性塗料組成物としては、例えば、ポリウレタン樹脂系のもの、アルキッド樹脂系のもの、アミノ樹脂とアルキッド樹脂からなるアミノアルキッド樹脂系のもの、エポキシ樹脂系のもの、アクリル樹脂系のもの、シリコーン変性エポキシ樹脂系のもの、シリコーン変性ポリエステル樹脂系のもの、シリコーン樹脂系のものが挙げられる。

【 0 0 0 7 】

本発明の水性塗料組成物において、シリコーン粒子の平均粒径は限定されないが、塗膜の外観を損なわないことから、一般に、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好まし

い。また、このシリコン粒子の形状としては、球状、扁平形状、不定形状が例示され、好ましくは、球状、扁平形状であり、水性塗料組成物への分散性や塗膜の艶消し性が優れることから、特に好ましくは、球状である。さらに、このシリコン粒子の性状としては、ゴム状、ゲル状、レジン状が例示され、好ましくは、ゴム状、レジン状である。

【0008】

本発明の水性塗料組成物は、シリコン粒子として、平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコン粒子を含有するを特徴とする。このシリコン粒子は、具体的には、平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ （但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。）の範囲内であるシリコン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子からなるものが好ましく、さらには、平均粒径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子からなるものが好ましく、特には、平均粒径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子と平均粒径が $4 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子からなるものが好ましい。また、平均粒径が小さいシリコン粒子の性状はゴム状またはレジン状であり、平均粒径が大きいシリコン粒子の性状はゴム状であることが好ましく、塗膜の耐擦傷性が良好であることから、特には、平均粒径が小さいシリコン粒子の性状も平均粒径が大きいシリコン粒子の性状も共にゴム状であることが好ましい。また、平均粒径が小さいシリコン粒子と平均粒径が大きいシリコン粒子の割合は限定されないが、重量比で $0.1 : 1 \sim 1 : 0.1$ の範囲内であることが好ましく、さらには、 $0.2 : 1 \sim 1 : 0.2$ の範囲内であることが好ましく、特には、 $0.5 : 1 \sim 1 : 0.5$ の範囲内であることが好ましい。

【0009】

このシリコン粒子はいかなる方法により調製されたものであってもよく、例えば、オルガノトリアルコキシシランやオルガノトリハロシラン等の加水分解性シランを触媒により加水分解縮合反応して調製したシリコンレジン（シルセスキオキサン）粒子、アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン、およびケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンからなるシリコン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、付加重合して調製したシリコンゴム粒子

、シラノール基を含有するポリオルガノシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンまたはケイ素原子結合加水分解性基を含有するケイ素化合物、および必要に応じて有機官能性基とケイ素原子結合加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物からなるシリコーン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、縮合反応して調製したシリコーンゴム粒子が挙げられる。特に、シリコーン粒子として、シラノール基を含有するポリオルガノシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンまたはケイ素原子結合加水分解性基を含有するケイ素化合物、および必要に応じて有機官能性基とケイ素原子結合加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物からなるシリコーン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、縮合反応して調製したシリコーンゴム粒子であることが好ましい。

【0010】

上記方法において、シラノール基を含有するポリオルガノシロキサンは上記のシリコーン組成物の主成分であり、一分子中に少なくとも2個のシラノール基を有することが必要である。このポリオルガノシロキサンの分子構造は限定されず、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示され、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。そして、シラノール基は分子鎖末端に結合していることが好ましい。このようなポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合している有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。

【0011】

ケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンまたはケイ素原子結合加水分解性を有するケイ素化合物は、上記のシラノール基を含有するポリオルガノシロキサンを架橋するための成分である。ケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンは、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合水

素原子を含有することが必要である。このポリオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。このポリオルガノシロキサンの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状、環状が例示される。このようなポリオルガノシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルヒドロジェンシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、環状メチルヒドロジェンシロキサン、これらのポリオルガノシロキサン中のメチル基の全部または一部をエチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基等に置換したポリオルガノシロキサンが例示される。上記のシリコーン組成物において、このポリオルガノシロキサンの含有量は上記のシラノール基を含有するポリオルガノシロキサンを架橋させる量であり、具体的には、上記のシラノール基を含有するポリオルガノシロキサン100重量部に対して0.1～50重量部の範囲内であることが好ましい。

【0012】

また、ケイ素原子結合の加水分解性基を含有するケイ素化合物は、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の加水分解性基を含有することが必要である。このケイ素原子結合加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基；メチルエチルケトキシム基等のオキシム基；アセトキシ基；アミノキシ基が例示される。このようなケイ素化合物としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリ(メトキシエトキシ)シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シシラン、エチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、テトラ(メチルエチ

ルケトキシム)シラン等のオキシムシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリアセトキシシシラン、エチルトリアセトキシシシラン、テトラアセトキシシシラン等のアセトキシシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリ(トリメチルアミノキシ)シシラン、エチルトリ(トリメチルアミノキシ)シシラン、テトラ(オリメチルアミノキシ)シシラン等のアミノキシシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物が例示され、好ましくは、アルコキシシシラン、またはその部分加水分解縮合物であり、特に好ましくは、テトラアルコキシシシランの部分加水分解縮合物であるアルキルポリシリケートである。上記のシリコン組成物において、このケイ素化合物の含有量は上記のシラノール基を含有するポリオルガノシロキサンを架橋させる量であり、具体的には、上記のシラノール基を含有するポリオルガノシロキサン 1 0 0 重量部に対して 0.1 ~ 5 0 重量部の範囲内であることが好ましい

【 0 0 1 3 】

上記のシリコン組成物には、必要に応じて有機官能性基とケイ素原子結合加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物を含有してもよい。この有機官能性基としては、炭素原子数 5 以上のアルキル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基、またはアルケニル基が例示される。また、このケイ素原子結合加水分解性基としては、前記と同様の基が例示される。このような有機ケイ素化合物としては、ペンチルトリメトキシシシラン、ヘキシルトリメトキシシシラン、オクチルトリメトキシシシラン等のアルキル基含有アルコキシシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシシラン等の(メタ)アクリル基含有アルコキシシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシシラン、4-オキシラニルブチルトリメトキシシシラン、4-オキシラニルブチルトリエトキシシシラン、4-オキシラニルブチルメチルジメトキシシシラン、8-オキシラニルオクチルトリメトキシシシラン、8-オ

キシラニルオクチルトリエトキシシラン、8-オキシラニルオクチルメチルジメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシシラン、もしくはその加水分解縮合物；ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン等のアルケニル基含有アルコキシシラン、もしくはその部分加水分解縮合物が例示される。上記のシリコーン組成物において、この有機ケイ素化合物の含有量は限定されないが、好ましくは、上記のシリコーン組成物の0.1～10重量%の範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.5～5重量%の範囲内となる量である。

【0014】

また、上記のシリコーン組成物には、必要に応じて、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタン等の補強性充填剤；粉碎石英、ケイ藻土、アスベスト、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填剤；これらの充填剤をオルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン、オルガノシロキサンオリゴマー等の有機ケイ素化合物で処理してなる充填剤；その他、顔料、エポキシ基やアミノ基を有する有機化合物、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、非架橋性のオルガノポリシロキサン等を含有していてもよい。

【0015】

上記のシリコーン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化するため、コロイドミル、ホモキサー、ホモジナイザー等の乳化機を使用することが好ましい。この際、上記のシリコーン組成物に縮合反応用触媒を予め含有させておいてもよく、また、上記のシリコーン組成物の水系エマルジョンを調製後、このエマルジョンに縮合反応用触媒を添加してもよい。シリコーン粒子の平均粒径を小さくすること

ができ、さらに、粒度のばらつきを小さくすることができることから、後者の方法が好ましい。

【0016】

この縮合反応用触媒としては有機錫触媒が好ましく、さらに、炭素原子数10以下の有機酸錫(II)が好ましく、特に、炭素原子数10以下の飽和脂肪酸錫(II)であることが好ましい。このような有機錫触媒としては、酢酸錫(II)、ビス(2-エチルヘキサン酸)錫、ビス(ネオデカン酸)錫、錫(II)2,4-ペンタジオネート、オクチル酸錫(II)が例示され、好ましくは、オルチル酸錫(II)である。この縮合反応用触媒の添加量は限定されないが、上記のシリコーン組成物100重量部に対して0.01~20重量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.1~10重量部の範囲内であることが好ましい。

【0017】

また、界面活性剤は、得られるシリコーンゴム粒子が塗膜に悪影響を及ぼさないことから、アニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。このアニオン系界面活性剤としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸塩、オクチルベンゼンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、セチルベンゼンスルホン酸塩、ミリスチルベンゼンスルホン酸塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、n-オレフィンスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩等のスルホン酸塩；石鹼、N-アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド等のカルボン酸塩；硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩等の硫酸エステル塩；アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンまたはポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルリン酸塩、およびこれらの二種以上の混合物が例示される。このアニオン系界面活性剤の添加量は限定されないが、前記エマルジョンの0.05~20重量%の範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.1~10重量%の範囲内となる量であることが好ましい。

【0018】

このようにして、シリコーン組成物の水系エマルジョン中に乳化しているシリコーン組成物を架橋させることにより、シリコーン粒子、特に、シリコーンゴム粒子を調製することができる。この際、上記エマルジョンの温度が低すぎると架橋反応がゆっくりと進み、また、上記エマルジョンの温度を高くすると上記エマルジョンの安定性が低下することから、上記エマルジョンの温度を5～70℃とすることが好ましい。

【0019】

本発明の水性塗料組成物において、水性塗料組成物中のシリコーン粒子の含有量は限定されないが、水性塗料組成物中の固形分100重量部に対してシリコーン粒子が0.01～50重量部の範囲内となるような量であることが好ましく、さらには、0.1～50重量部の範囲内となるような量であることが好ましく、特に、0.1～20重量部の範囲内となるような量であることが好ましい。また、本発明の目的を損わない限り、その他公知の艶消し剤、無機充填剤、チクソ性制御剤、増粘剤、顔料等を含有してもよい。このような本発明の水性塗料組成物は、スプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装、カーテンフローコート、ロールコート、シャワーコート等により塗布することができ、艶消し性が優れる塗膜を形成することができる。

【0020】

次に、本発明の水性塗料組成物の製造方法を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、水性塗料組成物にシリコーン粒子の水系サスペンションを添加する方法において、前記サスペンションとして、平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコーン粒子の水系サスペンションを用いることを特徴とする。この水性塗料組成物としては、前記と同様のものが例示される。また、このシリコーン粒子の平均粒径は限定されないが、塗膜の外観を損なわないことから、一般に、0.1～200 μ mの範囲内であることが好ましく、特に、0.1～100 μ mの範囲内であることが好ましい。また、このシリコーン粒子の形状としては、球状、扁平形状、不定形状が例示され、好ましくは、球状、扁平形状であり、水性塗料組成物への分散性や塗膜の艶消し性が優れることから、特に好ましくは

、球状である。さらに、このシリコン粒子の性状としては、ゴム状、ゲル状、レジン状が例示され、好ましくは、ゴム状、レジン状である。

【 0 0 2 1 】

平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコン粒子の水系サスペンションとして、具体的には、平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ （但し、 $4 \mu\text{m}$ を含まない。）の範囲内であるシリコン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子の水系サスペンションを用いることが好ましく、さらには、平均粒径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子と平均粒径が $4 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子の水系サスペンションを用いることが好ましく、特に、平均粒径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子と平均粒径が $4 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であるシリコン粒子の水系サスペンションを用いることが好ましい。また、平均粒径が小さいシリコン粒子の性状はゴム状またはレジン状であり、平均粒径が大きいシリコン粒子の性状はゴム状であることが好ましく、塗膜の耐擦傷性が良好であることから、特に、平均粒径が小さいシリコン粒子の性状も平均粒径が大きいシリコン粒子の性状も共にゴム状であることが好ましい。また、平均粒径が小さいシリコン粒子と平均粒径が大きいシリコン粒子の割合は限定されないが、重量比で $0.1 : 1 \sim 1 : 0.1$ の範囲内であることが好ましく、さらには、 $0.2 : 1 \sim 1 : 0.2$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $0.5 : 1 \sim 1 : 0.5$ の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

シリコン粒子の水系サスペンションは、その安定性のため、シリコン粒子、界面活性剤、および水からなることが好ましく、塗膜に悪影響を及ぼさないことから、特に、シリコン粒子、アニオン系界面活性剤、および水からなることが好ましい。このアニオン系界面活性剤としては、前記と同様のものが例示される。このシリコン粒子の水系サスペンションにおいて、アニオン系界面活性剤の含有量は限定されないが、前記サスペンションの $0.05 \sim 20$ 重量%の範囲内となる量であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 10$ 重量%の範囲内となる量であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

シリコン粒子の水系サスペンションを調製する方法は限定されず、例えば、オルガノトリアルコキシシランやオルガノトリハロシラン等の加水分解性シランを触媒により加水分解縮合反応して調製したシリコンレジン（シルセスキオキサン）粒子を界面活性剤水溶液中に分散させる方法、アルケニル基を含有するポリオルガノシロキサン、およびケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンからなるシリコン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、付加重合させる方法、シラノール基を含有するポリオルガノシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンまたはケイ素原子結合加水分解性基を含有するケイ素化合物、および必要に応じて有機官能性基とケイ素原子結合加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物からなるシリコン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、縮合反応させる方法が挙げられ、特に、シラノール基を含有するポリオルガノシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を含有するポリオルガノシロキサンまたはケイ素原子結合加水分解性基を含有するケイ素化合物、および必要に応じて有機官能性基とケイ素原子結合加水分解性基を含有する有機ケイ素化合物からなるシリコン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、縮合反応させる方法であることが好ましい。このシリコン組成物については前記と同様である。これらのシリコン組成物を界面活性剤水溶液中に乳化する際、コロイドミル、ホモキサー、ホモジナイザー等の乳化機を使用することが好ましく、この際、乳化条件、シリコン組成物の組成、界面活性剤の量等を調節することにより、シリコン粒子の平均粒径を調節することができる。

【 0 0 2 4 】

シリコン組成物を界面活性剤水溶液、特に、アニオン系界面活性剤水溶液中に乳化するため、コロイドミル、ホモキサー、ホモジナイザー等の乳化機を使用することが好ましい。この際、シリコン組成物に縮合反应用触媒を予め含有させておいてもよく、また、シリコン組成物の水系エマルジョンを調製後、このエマルジョンに縮合反应用触媒を添加してもよい。シリコン粒子の平均粒径を小さくすることができ、さらに、粒度のばらつきを小さくすることができることから、後者の方法が好ましい。

【 0 0 2 5 】

この縮合反応用触媒としては有機錫触媒が好ましく、さらに、炭素原子数 10 以下の有機酸錫(II)が好ましく、特に、炭素原子数 10 以下の飽和脂肪酸錫(II)であることが好ましい。このような有機錫触媒としては、前記と同様のものが例示される。この縮合反応用触媒の添加量は限定されないが、シリコーン組成物 100 重量部に対して 0.01~20 重量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.1~10 重量部の範囲内であることが好ましい。

【0026】

このようにして、シリコーン組成物の水系エマルジョン中に乳化しているシリコーン組成物を架橋させることにより、シリコーン粒子、特に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンションを調製することができる。この際、上記エマルジョンの温度が低すぎると架橋反応がゆっくりと進み、また、上記エマルジョンの温度を高くすると上記エマルジョンの安定性が低下することから、上記エマルジョンの温度を 5~70℃とすることが好ましい。

【0027】

本発明の製造方法においては、平均粒径が異なる少なくとも 2 種のシリコーン粒子の水系サスペンションを水性塗料組成物に混合するが、予め、シリコーン粒子の水系サスペンションとそのシリコーン粒子の平均粒径と異なるシリコーン粒子の水系エマルジョンを混合したシリコーン粒子の水系サスペンションを調製したものを水性塗料組成物に添加してもよく、また、シリコーン粒子の水系サスペンションの少なくとも 2 種以上を順次、水性塗料組成物に添加してもよい。前者の方法において、シリコーン粒子の水系サスペンションを他のシリコーン粒子の水系サスペンションと混合する際には、コロイドミル、ホモミキサー、ホモジナイザー等の乳化機を用いることが好ましい。水性塗料組成物に添加するシリコーン粒子の水系サスペンションの添加量は限定されないが、水性塗料組成物中の固形分 100 重量部に対して前記サスペンション中のシリコーン粒子が 0.01~50 重量部の範囲内となるような量であることが好ましく、さらには、0.1~50 重量部の範囲内となるような量であることが好ましく、特に、0.1~20 重量部の範囲内となる量であることが好ましい。また、本発明の目的を損わない限り、水性塗料組成物にその他公知の艶消し剤、無機充填剤、チクソ性制御剤

、増粘剤、顔料等を添加してもよい。

【0028】

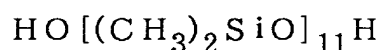
【実施例】

本発明の水性塗料組成物、およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、シリコーン粒子の平均粒径は、シリコーン粒子の水系サスペンションをレーザー回折式粒度分布測定器（堀場製作所製のLA-500）により測定してシリコーン粒子の粒径分布を求め、得られたメジアン径（累積分布の50%に相当する粒径）により示した。

【0029】

[参考例1～3]

式：



で表されるジメチルポリシロキサン84.7重量部、エチルポリシリケート10.5重量部、および3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン4.5重量部を均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製した。ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム1重量部と純水30重量部からなる水溶液中に、上記のシリコーンゴム組成物を乳化した後、さらに、コロイドミルにより乳化し、次いで、純水58重量部で希釈してシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。同様に、コロイドミルの回転数を変えて、平均粒径が異なるシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンをさらに2種調製した。

【0030】

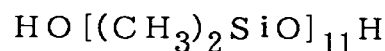
次に、オクチル酸錫（II）1重量部をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム0.25重量部と純水9.75重量部により乳化して調製した、平均粒径が約1.2 μm であるオクチル酸錫の水系エマルジョンを、上記3種のシリコーンゴム組成物の水系エマルジョン中にそれぞれ添加して均一に混合した後、1日間静置して、水中に乳化しているシリコーンゴム組成物を硬化させて、ゲル状物のない、均一なシリコーンゴム粒子の水系サスペンション（A）～（C）を調製した。このシリコーンゴム粒子の水系サスペンション（A）中のシリコーンゴム粒子の平均粒径は2.2 μm であり、粒度分布は0.1～100 μm であった。また、このシ

リコーンゴム粒子の水系サスペンション(B)中のシリコーンゴム粒子の平均粒径は $3.1 \mu\text{m}$ であり、粒度分布は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。また、このシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(C)中のシリコーンゴム粒子の平均粒径は $5.3 \mu\text{m}$ であり、粒度分布は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 3 1 】

[参考例 4 ~ 6]

式：



で表されるジメチルポリシロキサン 84.7 重量部、エチルポリシリケート 10.5 重量部、および 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 4.5 重量部を均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製した。ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 1 重量部と純水 30 重量部からなる水溶液中に、上記のシリコーンゴム組成物を乳化した後、さらに、コロイドミルにより乳化し、次いで、純水 58 重量部で希釈してシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。同様に、コロイドミルの回転数を変えて、平均粒径が異なるシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンをさらに 2 種調製した。

【 0 0 3 2 】

次に、オクチル酸錫 (II) 1 重量部をポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 0.25 重量部と純水 9.75 重量部により乳化して調製した、平均粒径が約 $1.2 \mu\text{m}$ であるオクチル酸錫の水系エマルジョンを、上記 3 種のシリコーンゴム組成物の水系エマルジョン中にそれぞれ添加して均一に混合した後、1 日間静置して、水中に乳化しているシリコーンゴム組成物を硬化させて、ゲル状物のない、均一なシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(D)~(F)を調製した。このシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(D)中のシリコーンゴム粒子の平均粒径は $2.1 \mu\text{m}$ であり、粒度分布は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。また、このシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(E)中のシリコーンゴム粒子の平均粒径は $2.9 \mu\text{m}$ であり、粒度分布は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。また、このシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(F)中のシリコーンゴム粒子の平均粒径は $5.5 \mu\text{m}$ であり、粒度分布は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 3 3 】

[参考例 7]

1 L のフラスコに、1 / 1 0 N - 水酸化ナトリウム水溶液 2 . 8 重量部、純水 6 0 0 重量部を投入し、攪拌しながら 5 0 ° C に加熱した。次に、この溶液に、メチルトリメトキシシラン 2 0 0 重量部を添加して 1 0 分間攪拌した後、5 時間静置した。水溶液を酢酸で中和した後、濾過、水洗、メタノールによる洗浄を行い、風乾して、平均粒径 1 . 5 μ m のシリコーンレジン粒子を調製した。このシリコーンレジン粒子 6 4 重量部、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 5 重量部、および純水 3 0 重量部を均一に混合してシリコーンレジン粒子の水系サスペンション (G) を調製した。

【 0 0 3 4 】

[実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 2]

市販のウレタン樹脂系水性塗料組成物（関西ペイント社製のカンパピオ）に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション (A) とシリコーンゴム粒子の水系サスペンション (C) を、シリコーンゴム粒子の重量比で 1 : 1 に混合したシリコーンゴム粒子の水系サスペンションを、前記塗料組成物中の固形分 1 0 0 重量部に対してシリコーンゴム粒子が 5 重量部となる量を添加して、5 0 回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（実施例 1）。同様に、上記の水性塗料組成物に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション (B) とシリコーンゴム粒子の水系サスペンション (C) を、シリコーンゴム粒子の重量比で 1 : 1 に混合したシリコーンゴム粒子の水系サスペンションを、上記塗料組成物中の固形分 1 0 0 重量部に対してシリコーンゴム粒子が 5 重量部となる量を添加して、5 0 回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（実施例 2）。同様に、上記の水性塗料組成物に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション (D) とシリコーンゴム粒子の水系サスペンション (F) を、シリコーンゴム粒子の重量比で 1 : 1 に混合したシリコーンゴム粒子の水系サスペンションを、上記塗料組成物中の固形分 1 0 0 重量部に対してシリコーンゴム粒子が 5 重量部となる量を添加して、5 0 回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（実施例 3）。同様に、上記の水性塗料組成物に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション (A) を、上記塗料組成物中の固形分 1 0 0 重量部

に対してシリコーンゴム粒子が5重量部となる量を添加して、50回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（比較例1）。同様に、上記の水性塗料組成物に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション(C)を、上記塗料組成物中の固形分100重量部に対してシリコーンゴム粒子が5重量部となる量を添加して、50回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（比較例2）。

【0035】

これらの水性塗料組成物をポリエチレンテレフタレート樹脂製フィルム上に塗布した後、100℃で10分間加熱乾燥することにより、厚さ約20 μ mの塗膜を形成した。この塗膜の光沢度、艶消し性、光透過性、および耐殺傷性を次のようにして評価した。これらの評価結果を表1に示した。

〔塗膜の光沢度〕

光沢計（マイクロトリートロス光沢計、BYK-Gardner社製）により、塗膜の光進入度20°、60°、および85°における反射率を測定し、これを光沢度とした。なお、数値が小さいほど艶消し性が高いことを示す。

〔艶消し性〕

塗膜の上面から光を当て、塗膜から約45°の角度から目視により観察し、艶消し性が高く、しかも、白っぽくないと感じた場合を○、表面が白色に見えると感じた場合を△、表面の艶消し性が弱いと感じた場合を×として評価した。

〔光透過性〕

塗膜を蛍光灯にかざして、塗膜全体が均一な明るさで蛍光灯が見えない場合を○、蛍光灯の形がぼやけているが、まだその形がわかる場合を△、蛍光灯の形がボンヤリと見える場合を×として評価した。

〔塗膜の耐擦傷性〕

塗膜の表面をポリプロピレン樹脂片で5回擦った後の塗膜表面の傷の有無を観察し、塗膜に傷がつかなかった場合を○、塗膜に小さな傷がついた場合を△、塗膜に大きな傷がついた場合を×として評価した。

【0036】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
光沢度					
20°	5.2	4.3	3.3	15.2	13.2
60°	3.4	6.2	4.2	13.4	11.0
85°	6.3	4.2	6.2	13.7	15.4
艶消し性	○	○	○	×	×
光透過性	○	○	○	×	△
耐擦傷性	○	○	○	○	○

【0037】

〔実施例 4～6、比較例 3〕

市販の水性アクリル樹脂塗料（関西ペイント社製のカンペパピオ、青色）に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション(A)とシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(C)を、シリコーンゴム粒子の重量比で1：1に混合したシリコーンゴム粒子の水系サスペンションを、前記塗料中の固形分100重量部に対してシリコーンゴム粒子が5重量部となる量を添加して、50回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（実施例4）。同様に、上記の水性アクリル樹脂塗料に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション(E)とシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(F)を、シリコーンゴム粒子の重量比で1：1に混合したシリコーンゴム粒子の水系サスペンションを、前記塗料中の固形分100重量部に対してシリコーンゴム粒子が5重量部となる量を添加して、50回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（実施例5）。同様に、上記の水性アクリル樹脂塗料に、シリコーンレジン粒子の水系サスペンション(G)とシリコーンゴム粒子の水系サスペンション(F)を、シリコーン粒子の重量比で1：1に混合したシリコーン粒子の水系サスペンションを、前記塗料中の固形分100重量部に対してシリコーン粒子が5重量部となる量を添加して、50回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（実施例6）。同様に、上記の水性アクリル樹脂塗料に、シリコーンゴム粒子の水系サスペンション(B)を、前記塗料中の固形分100重量部に対してシリコーン

ゴム粒子が5重量部となる量を添加して、50回振とう攪拌し水性塗料組成物を調製した（比較例3）。

【0038】

これらの水性塗料組成物をポリエチレンテレフタレート樹脂製フィルム上に塗布した後、100℃で10分間加熱乾燥することにより、厚さ約20 μ mの塗膜を形成した。この塗膜の光沢度、艶消し性、および耐擦傷性を前記と同様にして評価した。これらの評価結果を表2に示した。

【0039】

【表2】

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3
光沢度				
20°	6.5	6.1	4.5	7.9
60°	4.1	5.5	4.8	10.2
85°	5.2	5.4	6.1	8.6
艶消し性	○	○	○	○
耐擦傷性	○	○	△	○

【0040】

【発明の効果】

本発明の水性塗料組成物は艶消し性が優れる塗膜を形成することができるという特徴があり、また、本発明の製造方法は、このような水性塗料組成物を効率よく製造することができるという特徴がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 艶消し性が優れる塗膜を形成する水性塗料組成物、およびそれを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 シリコーン粒子を含有する水性塗料組成物において、前記シリコーン粒子が、平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコーン粒子からなることを特徴とする水性塗料組成物、および水性塗料組成物にシリコーン粒子の水系サスペンションを添加して水性塗料組成物を製造する方法において、前記サスペンションとして、平均粒径が異なる少なくとも2種のシリコーン粒子の水系サスペンションを用いることを特徴とする水性塗料組成物の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-272994
受付番号	50001150679
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 9月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 9月 8日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 〔000110077〕

1. 変更年月日 1996年10月14日

 [変更理由] 住所変更

 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

 氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社